

**Bibliographic Information**

**Color photographic silver halide material.** Bergthaller, Peter; Jonas, Friedrich; Hagemann, Joerg. (Agfa-Gevaert A.-G., Germany). Ger. Offen. (1998), 24 pp. CODEN: GWXXBX DE 19643031 A1 19980423 Patent written in German. Application: DE 96-19643031 19961018. CAN 128:315051 AN 1998:253075 CAPLUS (Copyright 2004 ACS on SciFinder (R))

**Patent Family Information**

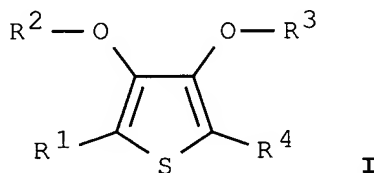
<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
DE 19643031	A1	19980423	DE 1996-19643031	19961018

Priority Application

DE 1996-19643031	19961018
------------------	----------

**Abstract**

In the title material comprising a support and at least 1 light-sensitive, color-coupler-contg. Ag halide emulsion layer, the emulsion layer contains diffusion-resistant 3,4-dialkoxy- or 3,4-alkylenedioxy-thiophene represented by a general formula I (R<sub>1</sub>, R<sub>4</sub> = H, alkyl, aryl; R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> = alkyl). The emulsion layer may contain a magenta coupler. The material shows improved color stability.



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



①9 **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 196 43 031 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**G 03 C 7/392**  
// C07D 333/32,  
495/04

②① Aktenzeichen: 196 43 031.3  
②② Anmeldetag: 18. 10. 96  
④③ Offenlegungstag: 23. 4. 98

⑦① Anmelder:  
Agfa-Gevaert AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:  
Bergthaller, Peter, Dr., 51467 Bergisch Gladbach,  
DE; Jonas, Friedrich, Dr., 52066 Aachen, DE;  
Hagemann, Jörg, Dr., 51061 Köln, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial

⑤⑦ Ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit einem Träger und wenigstens einer lichtempfindlichen, farbkupplerhaltigen Silberhalogenidemulsionsschicht, die ein diffusionsfestes 3,4-Dialkoxy- oder 3,4-Alkylendioxythiophen enthält, zeichnet sich durch verbesserte Stabilität der bei der Verarbeitung erzeugten Farbstoffe aus.

**DE 196 43 031 A 1**

## Beschreibung

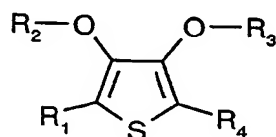
Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit wenigstens einer lichtempfindlichen, farbkupplerhaltigen Silberhalogenidemulsionsschicht, die wenigstens eine zur Verbesserung der Stabilität der bei der chromogenen Entwicklung erzeugten Bildfarbstoffe geeignete Verbindung enthält.

Farbfotografische Bilder werden üblicherweise durch Belichten einer Vorlage auf ein Kopiermaterial erzeugt. Das Kopiermaterial, üblicherweise ein Colornegativpapier enthält Farbkuppler, aus denen durch Entwicklung Gelb-, Purpur- und Blaugrünfarbstoffe entstehen. Die Lichtstabilität der Farbstoffe, insbesondere aus Purpurkupplern vom Pyrazolo[5,1-c](1,2,4)triazol- und vom Pyrazolo[1,2-b](1,2,4)triazoltyp, ist vielfach ohne Schutz durch Bildstabilisatoren unbefriedigend. Sie wird vor allem durch Zusatz von Hydrochinonethern und Brenzkatechinethern verbessert. Auch mit diesem Schutz ist die Stabilität des Purpurtelbildes noch unbefriedigend.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß sich dieser Mangel durch den Einsatz neuartiger Farbstoffstabilisatoren beheben läßt.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit einem Träger und wenigstens einer lichtempfindlichen, farbkupplerhaltigen Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die lichtempfindliche, farbkupplerhaltige Silberhalogenidemulsionsschicht ein diffusionsfestes 3,4-Dialkoxy- oder 3,4-Alkylen-dioxythiophen enthält.

Vorzugsweise entsprechen die Thiophene der allgemeinen Formel (I)



(I),

worin

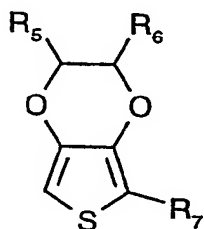
$R_1$  und  $R_4$  unabhängig voneinander H, einen unsubstituierten oder substituierten Alkylrest, einen unsubstituierten oder substituierten Arylrest, einen Rest mit einer Hammett-Konstanten  $\sigma_p < 0,25$  oder einen direkt oder über ein Brückenglied ebenfalls in der 2- oder 5-Position verknüpften Thiophenrest,

$R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander einen unsubstituierten oder substituierten Alkylrest oder gemeinsam einen unsubstituierten oder substituierten Alkylenrest mit 1 bis 3 C-Atomen bedeuten, mit der Maßgabe, daß wenigstens einer der Reste  $R_1$  bis  $R_4$  einen ballastierenden Rest mit wenigstens 7 C-Atomen oder wenigstens zwei der Reste  $R_1$  bis  $R_4$  ballastierende Reste mit einer Gesamtzahl von wenigstens 7 C-Atomen aufweist.

Die Thiophenverbindungen werden in einer Schicht in einer Menge 0,01 bis 1,0 g/m<sup>2</sup>, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 g/m<sup>2</sup> eingesetzt.

Erfindungsgemäße Dialkoxythiophene und Alkylenedioxythiophene sind aus EP-A 0 339 340 und EP-A 0 440 957 bekannt. Die erfindungsgemäßen Dialkoxythiophene und Alkylenedioxythiophene können die Lichtecktheit aller Bildfarbstoffe verbessern, sie bewirken jedoch ganz besonders bei purpurfarbigen Azomethinen, die durch chromogene Kupplung von Pyrazolo(1,2,4)triazolen erhalten werden, eine Erhöhung der Haltbarkeit des Bildfarbstoffes gegen Bestrahlung mit sichtbarem Licht.

Beispiele für Verbindungen der Formel (I) sind:



(Ia)

F-1:  $R_5 = H$ ;  $R_6 = n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ ;  $R_7 = H$ ,

F-2:  $R_5 = \text{C}_2\text{H}_5$ ;  $R_6 = n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ ;  $R_7 = H$ ,

F-3:  $R_5, R_6$  zusammen 2-Ethoxycarbonylbutylen;  $R_7 = H$ ,

F-4:  $R_5 = H$ ;  $R_6 = (4\text{-Nonylphenoxy})\text{-methyl}$ ;  $R_7 = H$ ,

F-5:  $R_5 = \text{II}$ ;  $R_6 = 2\text{-Hexadecyloxy-carbonyloxymethyl}$ ;  $R_7 = \text{II}$ ,

F-6:  $R_5, R_6 = H$ ;  $R_7 = 2\text{-Hexadecyloxy-carbonylaminomethyl}$ ,

F-7:  $R_5, R_6 = \text{CH}_3$ ;  $R_7 = 2\text{-Hexadecyloxy-carbonylaminomethyl}$ ,

F-8:  $R_5, R_6 = \text{zusammen Butylen}$ ;  $R_7 = 2\text{-Hexadecyloxy-carbonylaminomethyl}$ ,

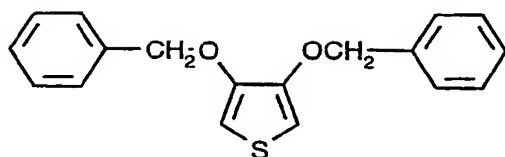
F-9:  $R_5, R_6 = H$ ;  $R_7 = 2\text{-Chlor-5-dodecyloxy-carbonylphenyl}$ ,

F-10:  $R_5, R_6 = H$ ;  $R_7 = 4\text{-Dodecyloxyphenyl}$ ,

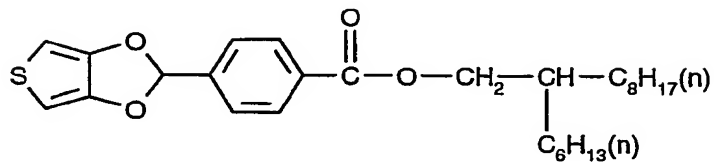
F-11:  $R_5, R_6 = H$ ;  $R_7 = (2\text{-Hexadecyloxy-carbonyl})\text{-propyl}$ .

Weitere Beispiele für Verbindungen der Formel (I) sind:

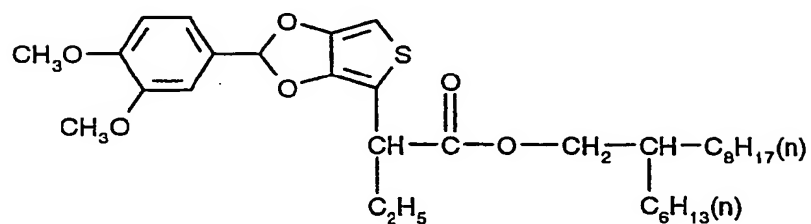
F-12



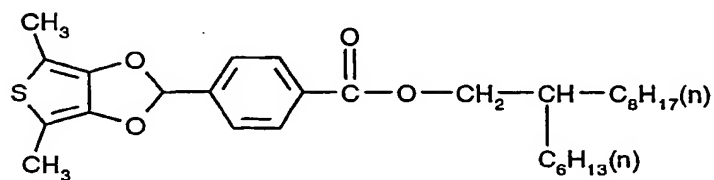
F-13



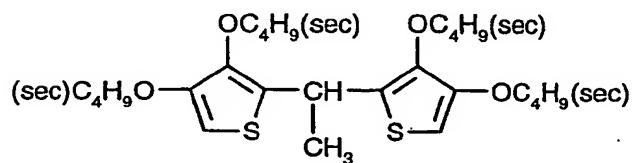
F-14



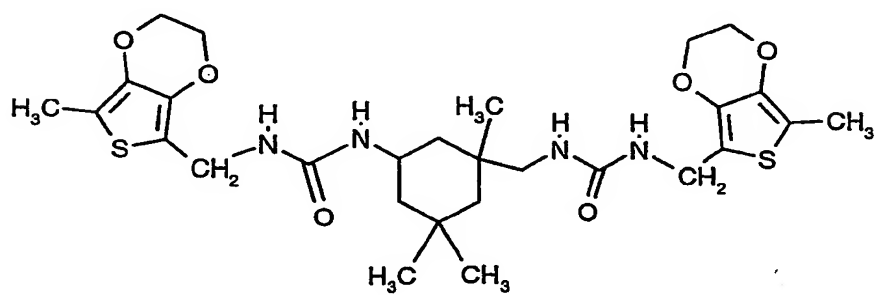
F-15



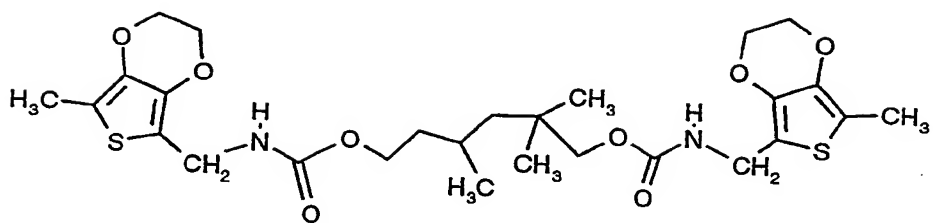
F-16



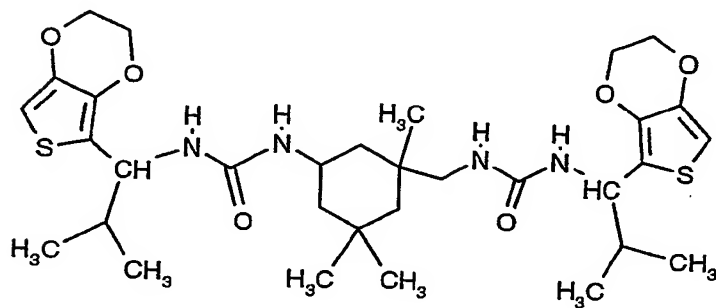
F-17



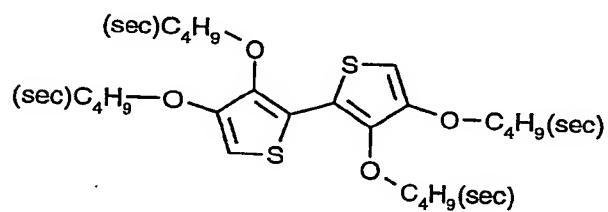
F-18



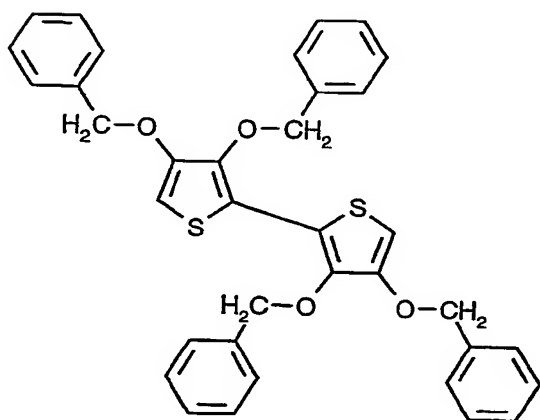
F-19



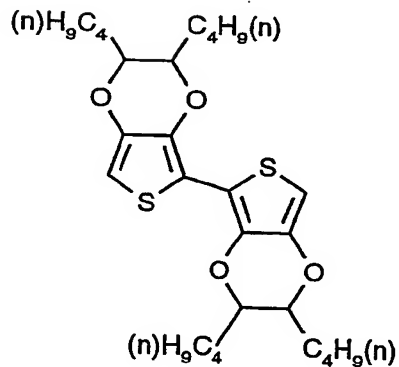
F-20



F-21



F-22



Die Synthese der Verbindungen geht von den bekannten 3,4-Dihydroxythiophen-2,5-dicarbonsäureestern aus, wobei

die Alkylierung der Hydroxygruppen und die Beseitigung der Estergruppen in drei getrennten Arbeitsgängen Veretherung, Verseifung und Decarboxylierung erfolgen. Die Einführung von 2-ständigen Arylgruppen erfolgt bevorzugt über eine Arylierung, z. B. in Form einer Diazoreaktion oder einer Gomberg-Bachmann-Reaktion, die Einführung einer Alkylgruppe erfolgt z. B. über die Metallierung des 3,4-Dialkoxythiophens oder über den 3,4-Dialkoxythiophenaldehyd, der durch eine Vilsmeier-Reaktion hergestellt und anschließend zu Aminomethyl- oder Hydroxymethylverbindungen umgesetzt werden kann. Die angeführten Reaktionen stellen nur eine Auswahl der möglichen Umsetzungen dar und begrenzen den präparativen Spielraum nicht.

Beispiele für farbfotografische Materialien sind Farbnegativfilme, Farbumkehrfilme, Farbpositivfilme, farbfotografisches Papier, farbumkehrfotografisches Papier, farbempfindliche Materialien für das Farbdiffusionstransfer-Verfahren oder das Silberfarbbleich-Verfahren.

Die fotografischen Materialien bestehen aus einem Träger, auf den wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht aufgebracht ist. Als Träger eignen sich insbesondere dünne Filme und Folien. Eine Übersicht über Trägermaterialien und auf deren Vorder- und Rückseite aufgetragene Hilfsschichten ist in Research Disclosure 37254, Teil 1 (1995), S. 285 dargestellt.

Die farbfotografischen Materialien enthalten üblicherweise mindestens je eine rotempfindliche, grünempfindliche und blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls Zwischenschichten und Schutzschichten.

Je nach Art des fotografischen Materials können diese Schichten unterschiedlich angeordnet sein. Dies sei für die wichtigsten Produkte dargestellt:

Farbfotografische Filme wie Colornegativfilme und Colorumkehrfilme weisen in der nachfolgend angegebenen Reihenfolge auf dem Träger 2 oder 3 rotempfindliche, blaugrünkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten, 2 oder 3 grünempfindliche, purpurkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten und 2 oder 3 blauempfindliche, gelbkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschichten auf. Die Schichten gleicher spektraler Empfindlichkeit unterscheiden sich in ihrer fotografischen Empfindlichkeit, wobei die weniger empfindlichen Teilschichten in der Regel näher zum Träger angeordnet sind als die höher empfindlichen Teilschichten.

Zwischen den grünempfindlichen und blauempfindlichen Schichten ist üblicherweise eine Gelbfilterschicht angebracht, die blaues Licht daran hindert, in die darunter liegenden Schichten zu gelangen.

Die Möglichkeiten der unterschiedlichen Schichtanordnungen und ihre Auswirkungen auf die fotografischen Eigenschaften werden in J. Inf. Rec. Mats., 1994, Vol. 22, Seiten 183–193 beschrieben.

Farbfotografisches Papier, das in der Regel wesentlich weniger lichtempfindlich ist als ein farbfotografischer Film, weist in der nachfolgend angegebenen Reihenfolge auf dem Träger üblicherweise je eine blauempfindliche, gelbkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht, eine grünempfindliche, purpurkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht und eine rotempfindliche, blaugrünkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht auf, die Gelbfilterschicht kann entfallen.

Abweichungen von Zahl und Anordnung der lichtempfindlichen Schichten können zur Erzielung bestimmter Ergebnisse vorgenommen werden. Zum Beispiel können alle hochempfindlichen Schichten zu einem Schichtpaket und alle niedrigempfindlichen Schichten zu einem anderen Schichtpaket in einem fotografischen Film zusammengefaßt sein, um die Empfindlichkeit zu steigern (DE 25 30 645).

Wesentliche Bestandteile der fotografischen Emulsionsschichten sind Bindemittel, Silberhalogenidkörner und Farbkuppler.

Angaben über geeignete Bindemittel finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 2 (1995), S. 286.

Angaben über geeignete Silberhalogenidemulsionen, ihre Herstellung, Reifung, Stabilisierung und spektrale Sensibilisierung einschließlich geeigneter Spektralsensibilisatoren finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 3 (1995), S. 286 und in Research Disclosure 37038, Teil XV (1995), S. 89.

Fotografische Materialien mit Kameraempfindlichkeit enthalten üblicherweise Silberbromidiodidemulsionen, die gegebenenfalls auch geringe Anteile Silberchlorid enthalten können. Fotografische Kopiermaterialien enthalten entweder Silberchloridbromidemulsionen mit bis 80 mol-% AgBr oder Silberchloridbromidemulsionen mit über 95 mol-% AgCl.

Angaben zu den Farbkupplern finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 4 (1995), S. 288 und in Research Disclosure 37038, Teil II (1995), S. 80. Die maximale Absorption der aus den Kupplern und dem Farbentwickleroxidaionsprodukt gebildeten Farbstoffe liegt vorzugsweise in den folgenden Bereichen: Gelbkuppler 430 bis 460 nm, Purpurkuppler 540 bis 560 nm, Blaugrünkuppler 630 bis 700 nm.

In farbfotografischen Filmen werden zur Verbesserung von Empfindlichkeit, Körnigkeit, Schärfe und Farbtrennung häufig Verbindungen eingesetzt, die bei der Reaktion mit dem Entwickleroxidaionsprodukt Verbindungen freisetzen, die fotografisch wirksam sind, z. B. DIR-Kuppler, die einen Entwicklungsinhibitor abspalten.

Angaben zu solchen Verbindungen, insbesondere Kupplern, finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 5 (1995), S. 290 und in Research Disclosure 37038, Teil XIV (1995), S. 86.

Die meist hydrophoben Farbkuppler, aber auch andere hydrophobe Bestandteile der Schichten, werden üblicherweise in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln gelöst oder dispergiert. Diese Lösungen oder Dispersionen werden dann in einer wäßrigen Bindemittellösung (üblicherweise Gelatinelösung) emulgiert und liegen nach dem Trocknen der Schichten als feine Tröpfchen (0,05 bis 0,8 µm Durchmesser) in den Schichten vor.

Geeignete hochsiedende organische Lösungsmittel, Methoden zur Einbringung in die Schichten eines fotografischen Materials und weitere Methoden, chemische Verbindungen in fotografische Schichten einzubringen, finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 6 (1995), S. 292.

Die in der Regel zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordneten nicht lichtempfindlichen Zwischenschichten können Mittel enthalten, die eine unerwünschte Diffusion von Entwickleroxidaionsprodukten aus einer lichtempfindlichen in eine andere lichtempfindliche Schicht mit unterschiedlicher spektraler Sensibilisierung verhindern.

Geeignete Verbindungen (Weißkuppler, Scavenger oder EOP-Fänger) finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 7 (1995), S. 292 und in Research Disclosure 37038, Teil III (1995), S. 84.

Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandhalter, Filter-

farbstoffe, Formalinfänger, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, D<sub>Min</sub>-Farbstoffe, Zusätze zur Verbesserung der Farbstoff-, Kuppler- und Weissenstabilität sowie zur Verringerung des Farbschleiers, Weichmacher (Latices), Biocide und anderes enthalten.

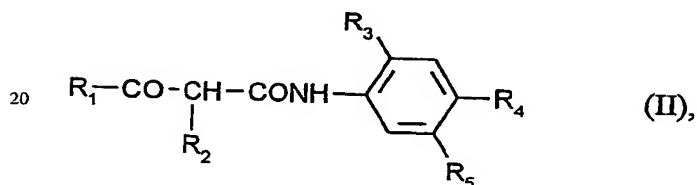
Geeignete Verbindungen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 8 (1995), S. 292 und in Research Disclosure 37038, Teile IV, V, VI, VII, X, M und XIII (1995), S. 84 ff.

Die Schichten farbfotografischer Materialien werden üblicherweise gehärtet, d. h., das verwendete Bindemittel, vorzugsweise Gelatine, wird durch geeignete chemische Verfahren vernetzt.

Geeignete Härtersubstanzen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 9 (1995), S. 294 und in Research Disclosure 37038, Teil XII (1995), Seite 86.

Nach bildmäßiger Belichtung werden farbfotografische Materialien ihrem Charakter entsprechend nach unterschiedlichen Verfahren verarbeitet. Einzelheiten zu den Verfahrensweisen und dafür benötigte Chemikalien sind in Research Disclosure 37254, Teil 10 (1995), S. 294 sowie in Research Disclosure 37038, Teile XVI bis XXIII (1995), S. 95 ff. zusammen mit exemplarischen Materialien veröffentlicht.

Erfindungsgemäß bevorzugte Gelbkuppler entsprechen der folgenden Formel (II)



worin

R<sub>1</sub> Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder eine gegebenenfalls cyclische Aminogruppe, vorzugsweise tert.-Butyl,

R<sub>2</sub> H oder einen unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung abspaltbaren Rest,

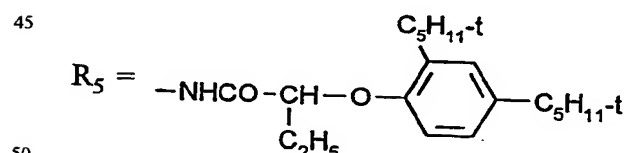
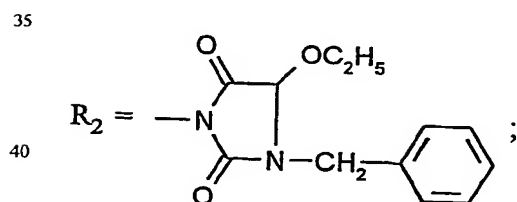
R<sub>3</sub> Halogen oder Alkoxy,

R<sub>4</sub> H oder einen Rest wie R<sup>3</sup>,

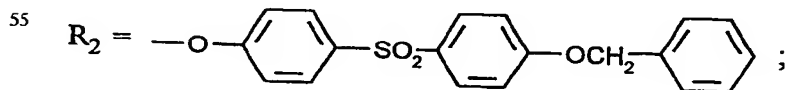
R<sub>5</sub> H, Alkoxy, Acylamino, Alkoxycarbonyl, Carbamoyl oder Sulfamoyl bedeuten.

Geeignete Beispiele sind:

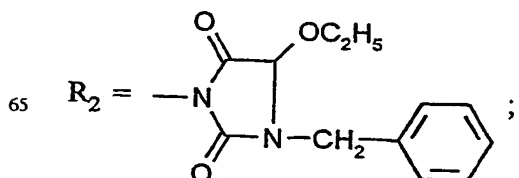
Y-1: R<sub>1</sub> = -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-t; R<sub>3</sub> = Cl; R<sub>4</sub> = H



Y-2: R<sub>1</sub> = -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-t; R<sub>3</sub> = Cl; R<sub>4</sub> = H; R<sub>5</sub> = -NHSO<sub>2</sub>C<sub>16</sub>H<sub>3</sub>

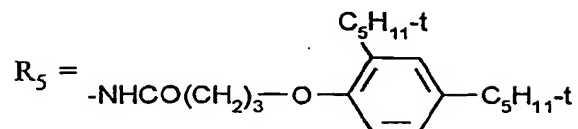
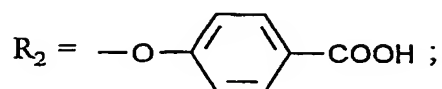


Y-3: R<sub>1</sub> = -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-t; R<sub>3</sub> = Cl; R<sub>4</sub> = H; R<sub>5</sub> = COOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>;

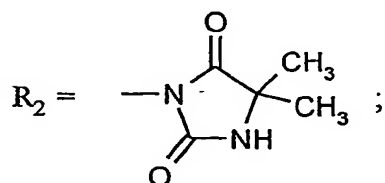




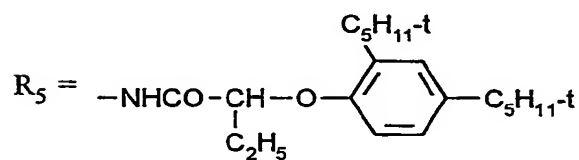
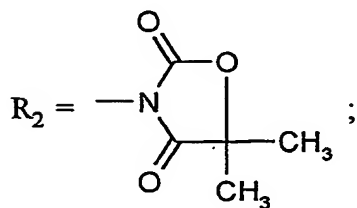
Y-4:  $R_1 = -C_4H_9-t$ ;  $R_3 = Cl$ ,  $R_4 = H$ ;



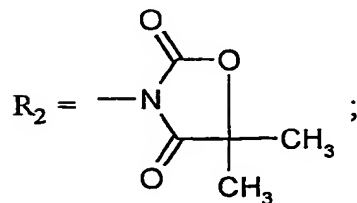
Y-5:  $R_1 = -C_4H_9-t$ ;  $R_3 = \text{OCH}_3$ ;  $R_4 = H$ ;  $R_5 = \text{NHCOC}_{17}\text{H}_{35}$



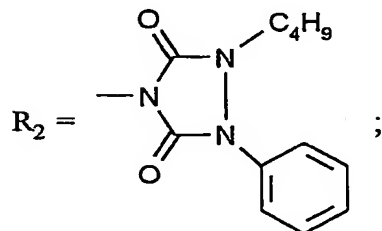
Y-6:  $R_1 = -C_4H_9-t$ ;  $R_3 = Cl$ ;  $R_4 = H$ ;

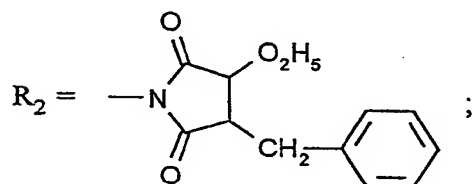
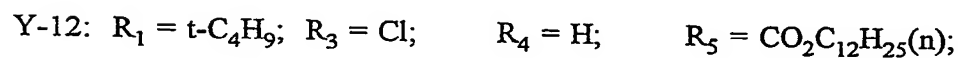
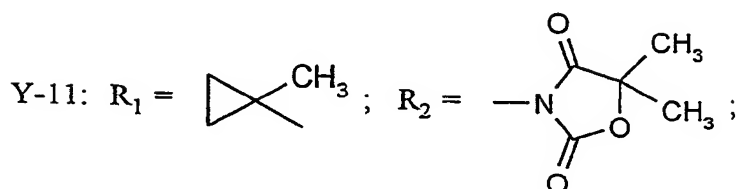
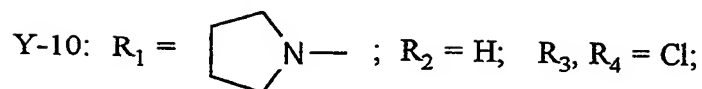
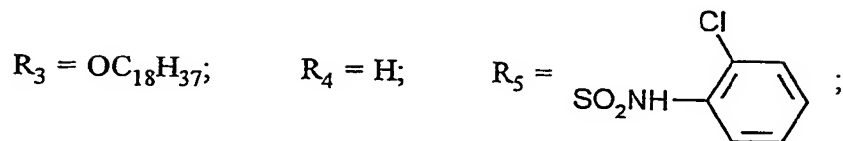
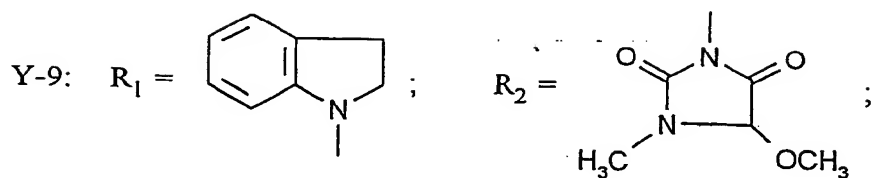


Y-7:  $R_1 = -C_4H_9-t$ ;  $R_3 = Cl$ ;  $R_4 = H$ ;  $R_5 = \text{CO}_2\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CO}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ;

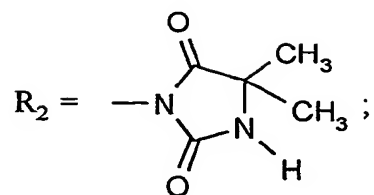


Y-8:  $R_1 = t\text{-C}_4\text{H}_9$ ;  $R_3 = \text{OCH}_3$ ;  $R_4 = H$ ;  $R_5 = \text{NHCOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ;



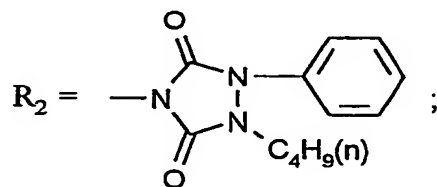


Y-13:  $R_1 = t\text{-C}_4\text{H}_9$ ;  $R_3 = \text{OCH}_3$ ;  $R_4 = \text{H}$ ;  $R_5 = \text{NHCOC}_{17}\text{H}_{35}$ ;

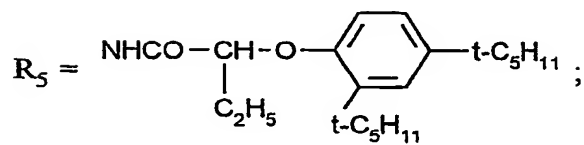
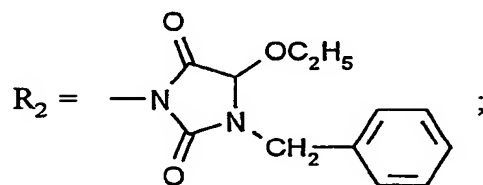


Y-14:  $R_1 = t\text{-C}_4\text{H}_9$ ;  $R_3 = \text{OCH}_3$ ;  $R_4 = \text{H}$ ;

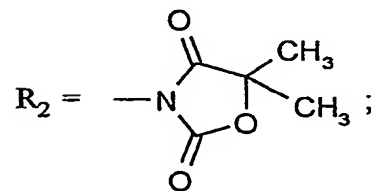
$R_5 = \text{NHCOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{SO}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{n})$



Y-15:  $R_1 = t\text{-C}_4\text{H}_9$ ;  $R_3 = \text{Cl}$ ;  $R_4 = \text{H}$ ;

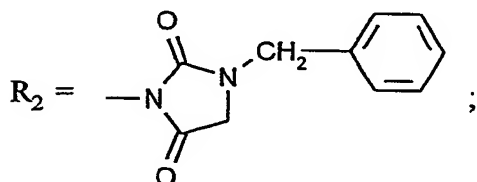


Y-16:  $R_1 = t\text{-C}_4\text{H}_9$ ;  $R_3 = \text{Cl}$ ;  $R_4 = \text{H}$ ;  $R_5 = \text{CO}_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{n})$ ;



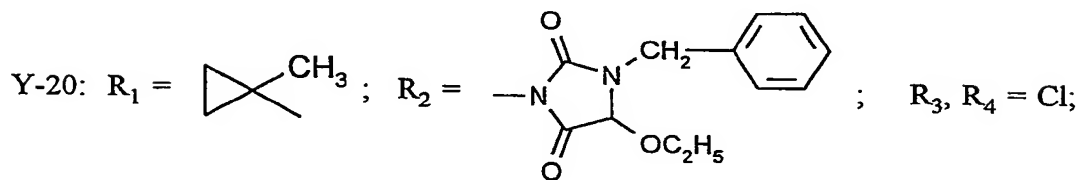
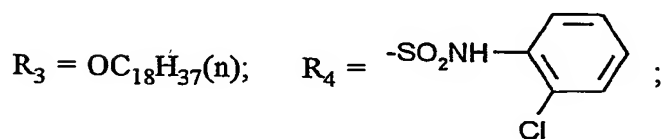
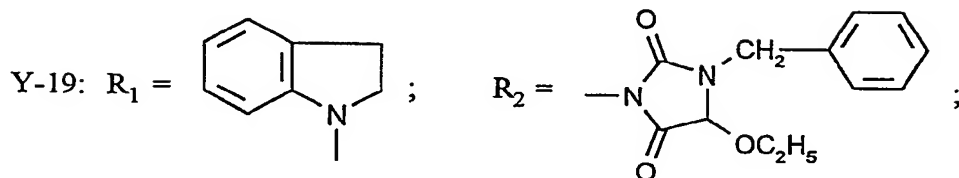
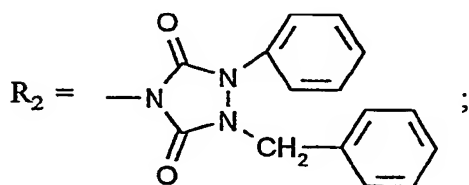
Y-17:  $R_1 = t\text{-C}_4\text{H}_9$ ;  $R_3 = \text{Cl}$ ;  $R_4 = \text{H}$ ;

$R_5 = \text{NHCOCH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-SO}_2\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$



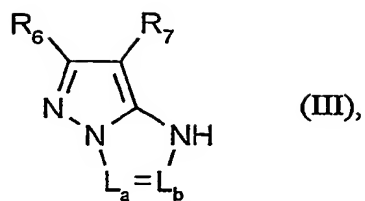
Y-18:  $R_1 = t\text{-C}_4\text{H}_9$ ;  $R_3 = \text{Cl}$ ;  $R_4 = \text{H}$ ;

$R_5 = \text{CO}_2\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CO}_2\text{-C}_{12}\text{H}_{25}(\text{n})$



$R_5 = \text{-CO}_2\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ .

Erfindungsgemäß bevorzugte Purpurkuppler entsprechen der Formel (III)

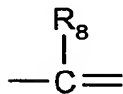


worin

$R_6$  Alkyl;

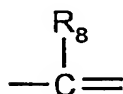
$R_7$  einen unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung abspaltbaren Rest;

$L_a$  und  $L_b$  (unabhängig voneinander), ein N-Atom oder eine Methingruppe der Formel



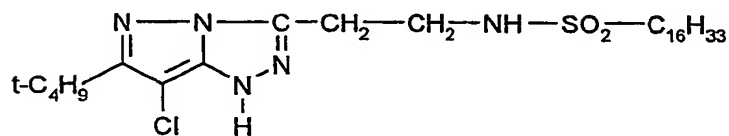
bedeuten, worin  $R_8$  für Alkyl oder Aryl mit gegebenenfalls weiteren Substituenten steht.

Bevorzugt ist eins von  $L_a$  und  $L_b$  ein N-Atom, das andere

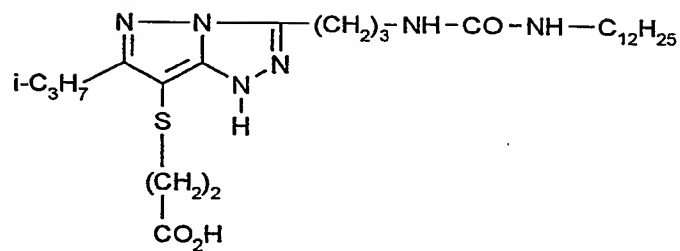


Geeignete Beispiele sind:

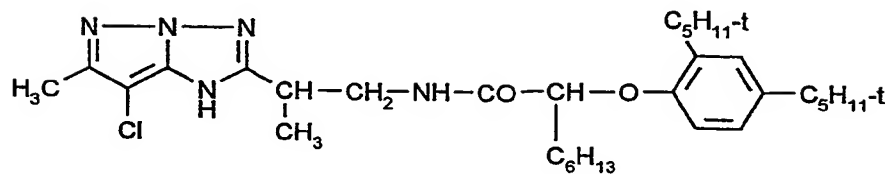
M-1



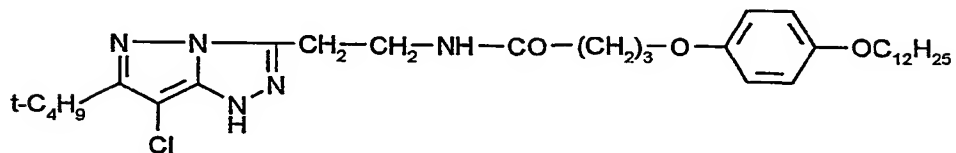
M-2



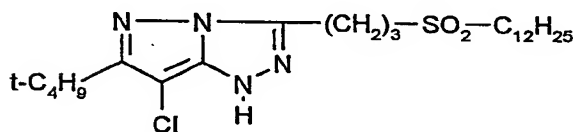
M-3



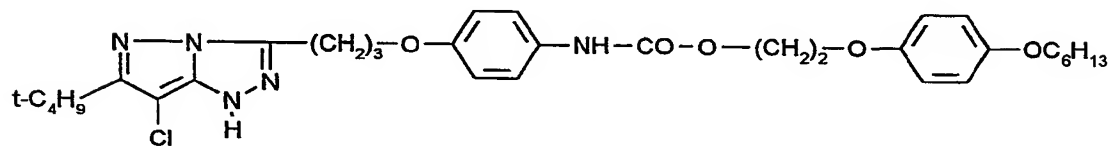
M-4



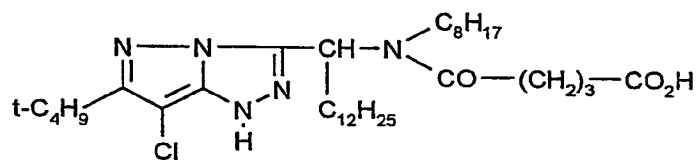
M-5

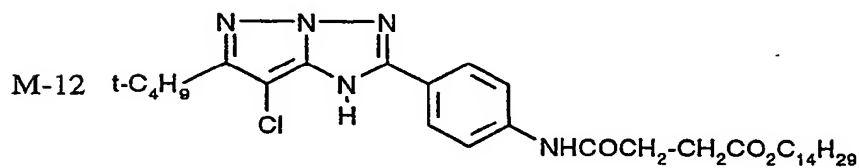
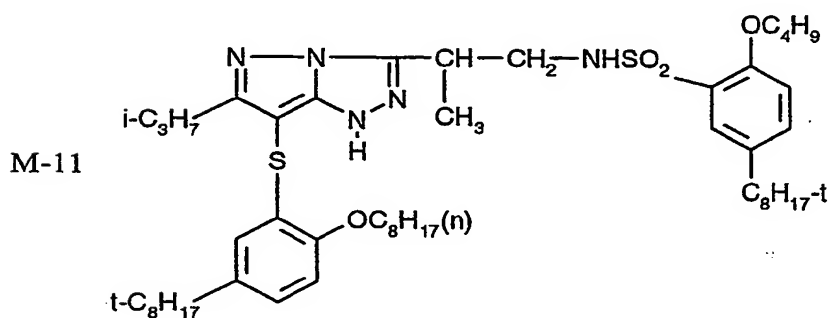
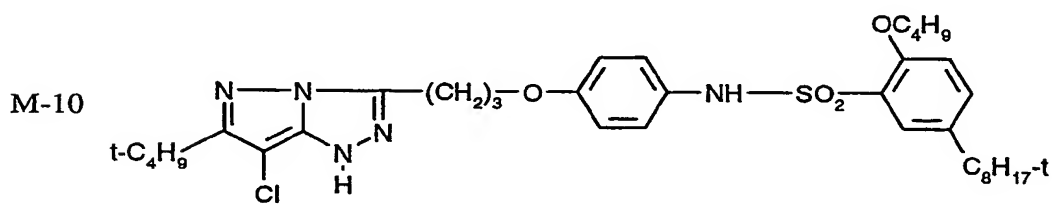
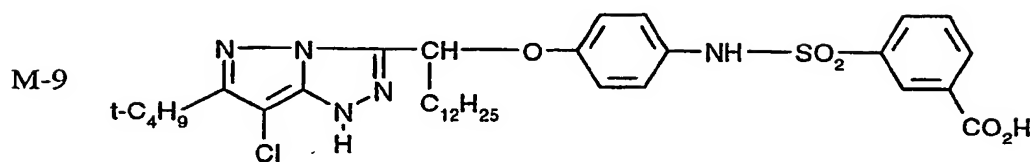
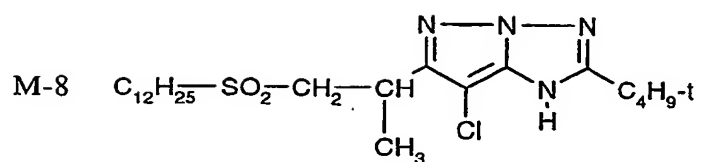


M-6

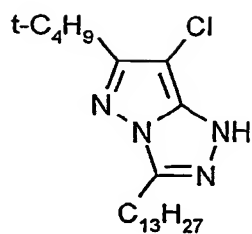


M-7

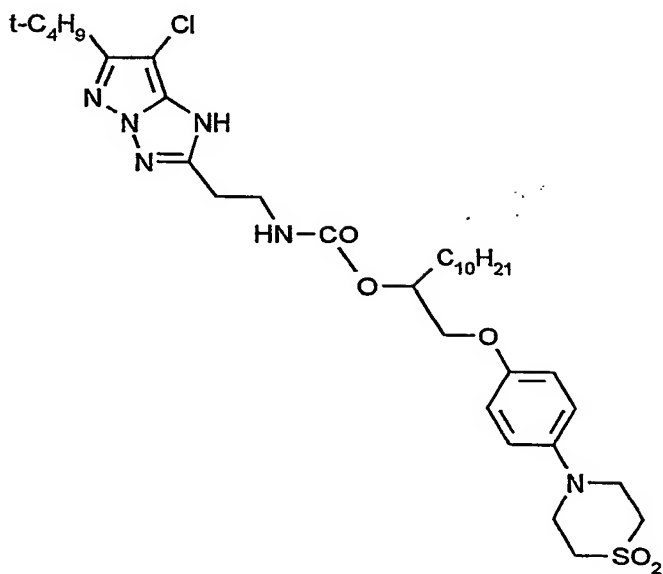




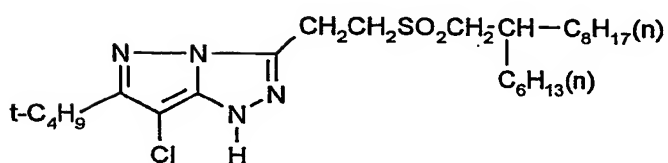
M-13



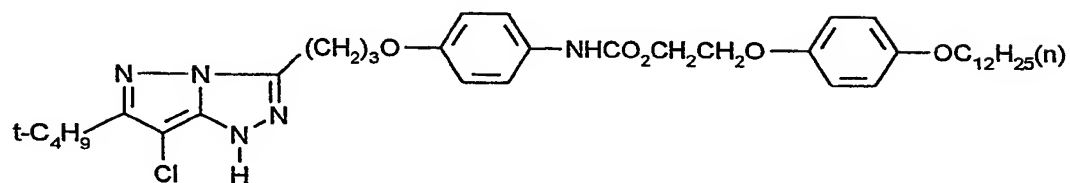
M-14



M-15

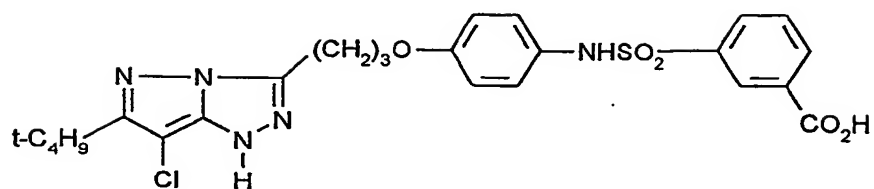


M-16

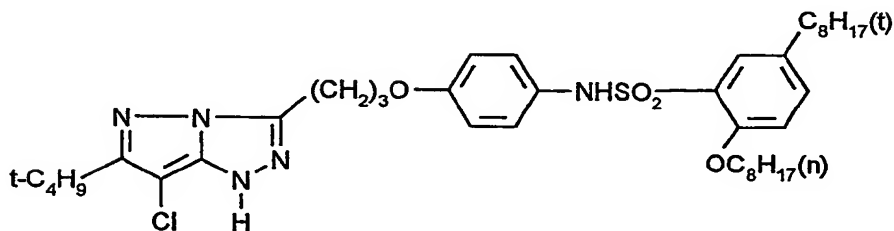




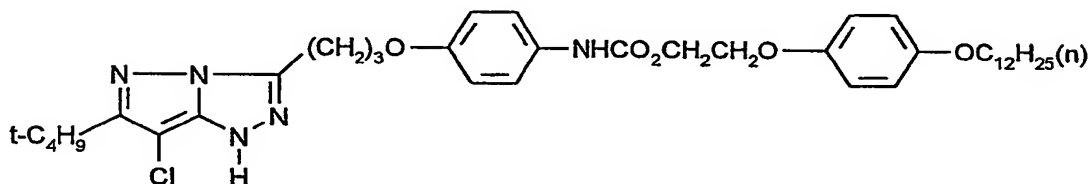
M-17



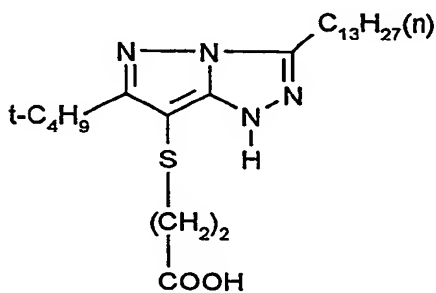
M-18



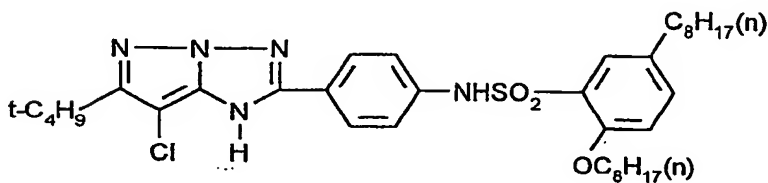
M-19



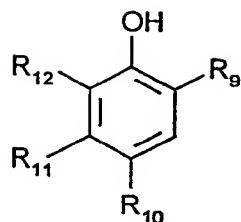
M-20



M-21



Bevorzugte Blaugrünkuppler entsprechender Formel (IV)

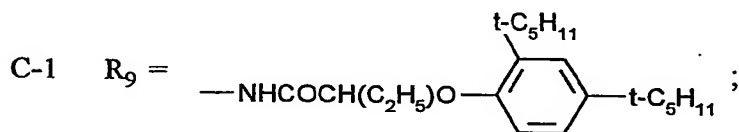
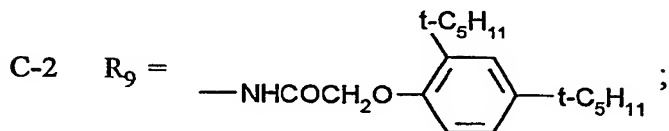
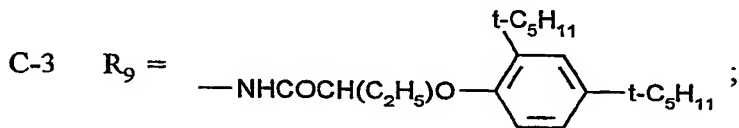
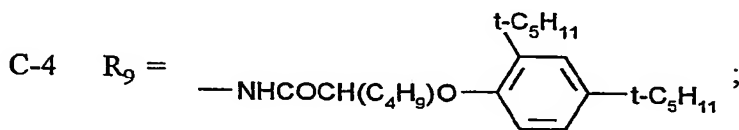
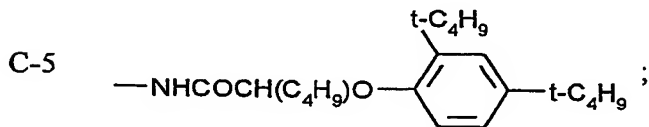


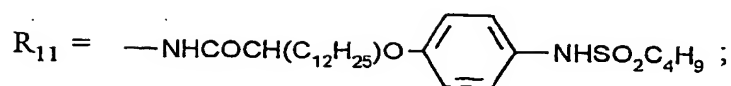
(IV),

worin

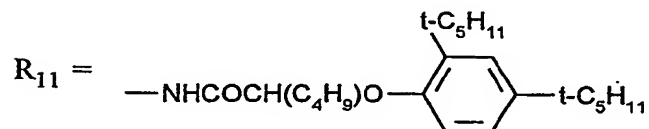
 $R_9$  Alkyl, Acylamino oder Carbamoyl, $R_{10}$  H oder einen unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung abspaltbaren Rest, $R_{11}$  Alkyl, Acylamino oder zusammen mit  $R_9$  einen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten carbocyclischen oder heterocyclischen, 5- oder 6-gliedrigen, gegebenenfalls aromatischen Ringes; $R_{12}$  Alkyl, Acylamino oder zusammen mit  $R_8$  einen Rest zur Vervollständigung eines ankondensierten carbocyclischen oder heterocyclischen, 5- oder 6-gliedrigen, gegebenenfalls aromatischen Ringes.

Beispiele für geeignete Blaugrünkuppler sind:

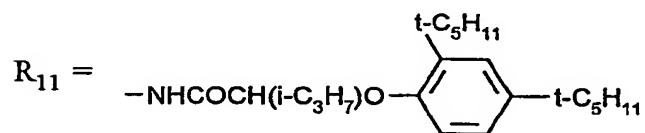
 $R_{10}, R_{12} = \text{Cl}; R_{11} = \text{CH}_3;$  $R_{10}, R_{12} = \text{Cl}; R_{11} = \text{CH}_3;$  $R_{10}, R_{12} = \text{Cl}; R_{11} = -\text{C}_2\text{H}_5;$  $R_{10}, R_{12} = \text{Cl}; R_{11} = -\text{C}_2\text{H}_5;$  $R_{10}, R_{12} = \text{Cl}; R_{11} = -\text{C}_2\text{H}_5;$ C-6  $R_9 = \text{NHCO Phenyl}; R_{10} = \text{Cl}; R_{12} = \text{H};$



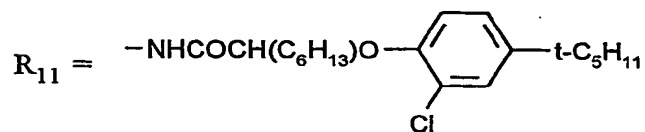
C-7  $R_9 = -NHCO-C_3F_7$ ;  $R_{10}, R_{12} = H$ ;



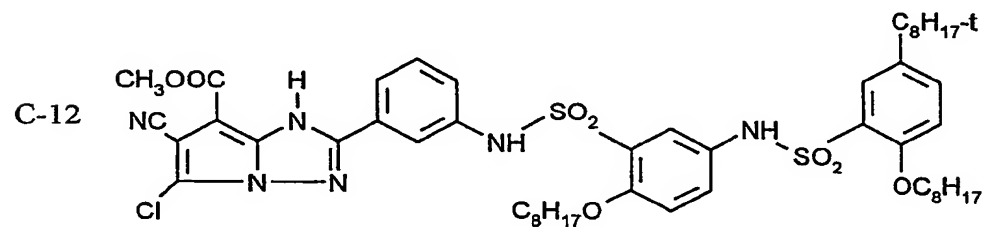
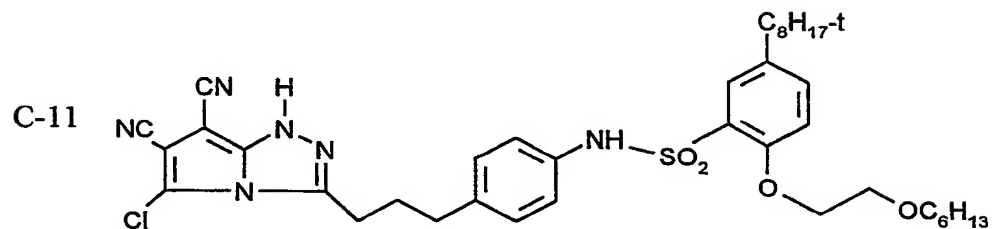
C-8  $R_9 = -NHCO\text{-pentafluorophenyl}$ ;  $R_{10} = Cl$ ;  $R_{12} = H$ ;



C-9  $R_9 = -NHCO\text{-}(2\text{-chlorophenyl})$ ;  $R_{10} = Cl$ ;  $R_{12} = H$ ;



C-10  $R_9 = -NHCOC_{15}H_{31}$ ;  $R_{10}, R_{12} = Cl$ ;  $R_{11} = -C_2H_5$ ;



5



20



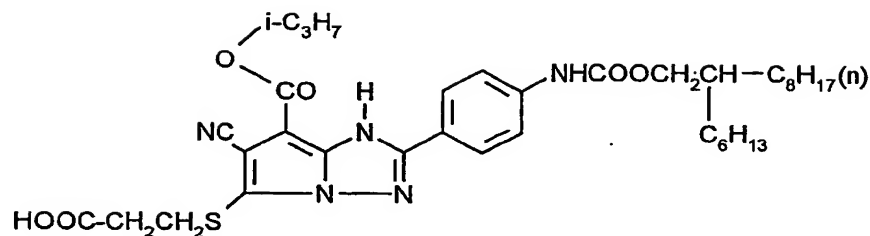
35



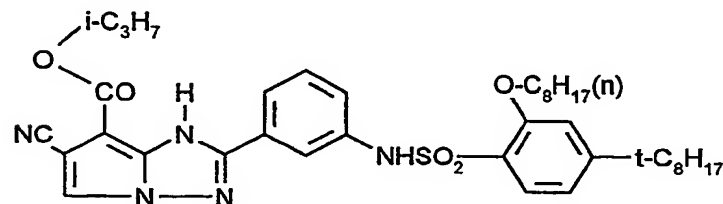
50



C-17



C-18



## Beispiel 1

Auf einen polyethylenkaschierten Papierträger werden nacheinander folgende Schichten aufgebracht; die Mengen beziehen sich auf 1 m<sup>2</sup>.

## Schicht 1

grünsensibilisierte Silberchloridemulsion (99,5 mol-% AgCl, 0,5 mol-% AgBr, mittlerer Korndurchmesser 0,5 µm) entsprechend einer Menge von 0,30 g AgNO<sub>3</sub>

1,08 g Gelatine  
0,25 g Purpurkuppler M-13  
0,30 g Adipinsäuredibutylester

## Schicht 2

1,15 g Gelatine  
0,40 g UV-Absorber UV-1  
0,20 g UV-Absorber UV-2  
0,025 g Dioctylhydrochinon  
0,20 g Adipinsäurediisononylester  
0,04 g Trikresylphosphat

## Schicht 3 (Härtungsschicht)

0,30 g Gelatine  
0,08 g Soforthärtungsmittel H-1

## Beispiel 2

Das Material entspricht dem von Beispiel 1, mit dem Unterschied, daß der Schicht 1 zusätzlich 0,25 g Farbstabilisator ST-2 zugegeben wird.

## Beispiele 3 bis 7

Die Materialien entsprechen dem von Beispiel 1 mit dem Unterschied, daß der Schicht 1 jeweils 0,25 g eines der in Tabelle 1 angegebenen erfindungsgemäßen Farbstabilisatoren zugegeben wird.

Je zwei Proben der Beispiele 1 bis 7 werden bildmäßig hinter einem graduierten Graukeil durch einen U 531-Filter beleuchtet und nach dem Ektacolor RA-4 Prozeß verarbeitet. Je eine Probe wird mit dem Licht einer auf Tageslicht normierten Xenonlampe mit  $10 \times 10^6$  Lux · h bestrahlt. Danach wurde D<sub>min</sub> und die prozentuale Dichteänderung bei den jeweiligen Anfangsdichten D = 0,6 (ΔD<sub>0,6</sub>) und D = 1,4 (ΔD<sub>1,4</sub>) bestimmt.

Beispiel	Verbindung	Bewertung	$\Delta D_{\min}$	$\Delta D_{0,6}$	$\Delta D_{1,4}$
4	ohne Zusatz	Vergleich	+0,04	-91	-74
2	ST-2	Vergleich	+0,02	-76	-56
3	F-1	Erfindung	+0,02	-61	-45
4	F-4	Erfindung	+0,01	-52	-36
5	F-13	Erfindung	+0,01	-50	-36
6	F-17	Erfindung	+0,01	-48	-30
7	F-19	Erfindung	+0,02	-48	-32

Das Ergebnis zeigt, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen als Lichtstabilisatoren dem Stand der Technik überlegen sind, ohne daß der Schleier ansteigt.

#### Beispiel 8

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wurde hergestellt, indem auf einen Schichtträger aus beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m<sup>2</sup>. Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO<sub>3</sub> angegeben.

#### Probe 1

##### Schicht 1: (Substratschicht)

0,20 g Gelatine

##### Schicht 2: (blauempfindliche Schicht)

blauempfindliche Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,7 µm), aus 0,50 g AgNO<sub>3</sub>, mit

1,38 g Gelatine  
0,60 g Gelbkuppler Y-8  
0,60 g Trikresylphosphat (TKP)  
0,20 g Farbstoffstabilisator ST-1

##### Schicht 3: (Schutzschicht)

1,10 g Gelatine  
0,04 g 2,5-Di-tert.-octylhydrochinon  
0,04 g Ölbildner OF-1  
0,04 g Verbindung SC-1

##### Schicht 4: (grünempfindliche Schicht)

grünsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,45 µm) aus 0,25 g AgNO<sub>3</sub>, mit

1,08 g Gelatine  
0,25 g Purpurkuppler M-5  
0,20 g Farbstoffstabilisator ST-2  
0,10 g Farbstoffstabilisator ST-3  
0,31 g Dibutyladipat

## Schicht 5: (UV-Schutzschicht)

1,15 g Gelatine  
 0,40 g UV-Absorber UV-1  
 0,20 g UV-Absorber UV-2  
 0,025 g 2,5-Dioctylhydrochinon  
 0,02 g Verbindung SC-1  
 0,20 g Ölbildner OF-2  
 0,04 g TKP

5

10

## Schicht 6: (rotempfindliche Schicht)

rotsensibilisierte Silberhalogenidemulsion (99,5 mol-% Chlorid, 0,5 mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,5  $\mu\text{m}$ )  
 aus 0,30 g  $\text{AgNO}_3$ , mit

15

0,75 g Gelatine  
 0,36 g Blaugrünkuppler C-4  
 0,36 g TKP

20

## Schicht 7: (UV-Schutzschicht)

0,35 g Gelatine  
 0,15 g UV-Absorber UV-1  
 0,05 g UV-Absorber UV-2  
 0,15 g Ölbildner OF-2

25

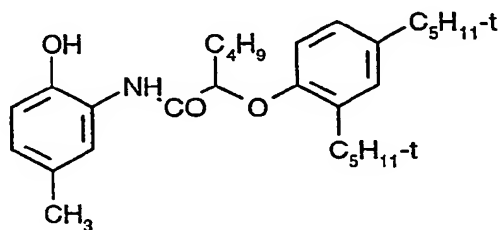
## Schicht 8: (Schutzschicht)

0,90 g Gelatine  
 0,30 g Härtungsmittel H-1

30

In Beispielen 1 und 8 verwendete Verbindungen sind:

ST-1



35

40

45

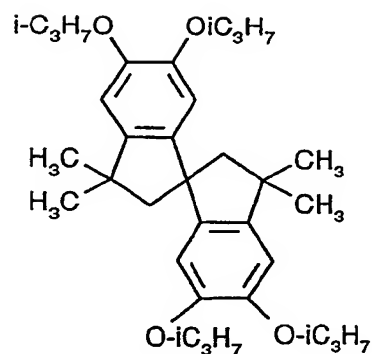
50

55

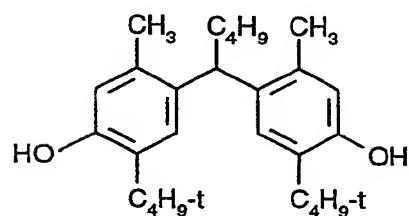
60

65

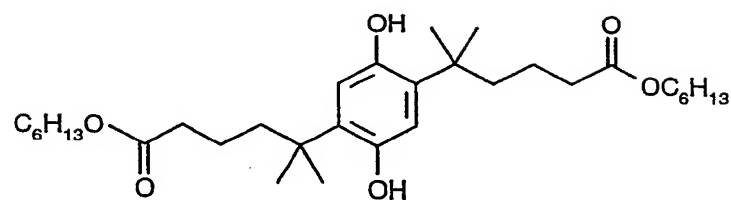
ST-2



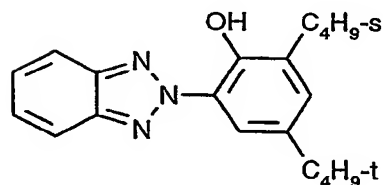
ST-3



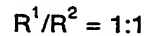
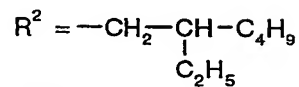
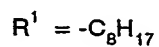
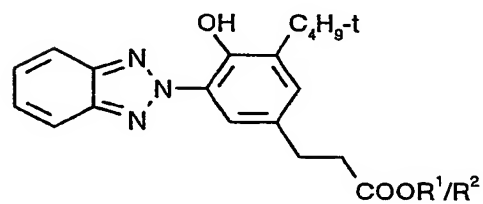
SC-1



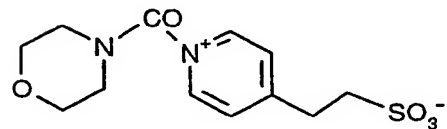
UV-1



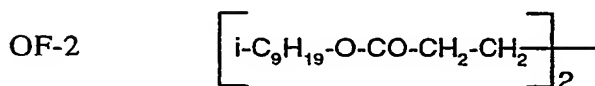
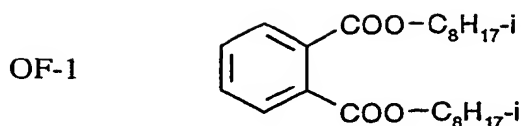
UV-2



H-1







## Beispiele 9 und 10

Die Beispiele 9 und 10 wurden wie Beispiel 8 hergestellt, aber mit dem Unterschied, daß in der Schicht 4 ST-2 mengengleich durch F-1 bzw. F-17 ausgetauscht wurde.

Je zwei Proben der Beispiele 8 bis 10 wurden bildmäßig hinter einem gradierten Graukeil mit weißem Licht belichtet und nach dem Ektacolor RA-4 Prozeß verarbeitet.

Je eine Probe wurde mit dem Licht einer auf Tageslicht normierten Xenonlampe mit  $15 \times 10^6$  Lux · h bestrahlt. Danach wurde die prozentuale Dichteänderung bei den jeweiligen Anfangsdichten  $D = 0,6$  ( $\Delta D_{0,6}$ ) und  $D = 1,4$  ( $\Delta D_{1,4}$ ) hinter einem Grünfilter bestimmt.

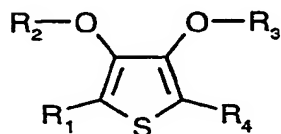
Die Meßergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt:

Beispiel	Verbindung	Erfindung/ Vergleich	Farbe	$\Delta D_{0,6}$	$\Delta D_{1,4}$
8	ST-2	Vergleich	pp	-62	-41
9	F-1	Erfindung	pp	-48	-33
10	F-17	Erfindung	pp	-45	-28

## Patentansprüche

1. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit einem Träger und wenigstens einer lichtempfindlichen, farbkupplerhaltigen Silberhalogenidemulsionsschicht, **dadurch gekennzeichnet**, daß die lichtempfindliche, farbkupplerhaltige Silberhalogenidemulsionsschicht ein diffusionsfestes 3,4-Dialkoxy- oder 3,4-Alkylendioxythiophen enthält.

2. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die diffusionsfesten 3,4-Dialkoxy- bzw. 3,4-Alkylendioxythiophene der allgemeinen Formel (I) entsprechen



(I),

worin

$R_1$  und  $R_4$  unabhängig voneinander H, einen unsubstituierten oder substituierten Alkylrest, einen unsubstituierten oder substituierten Arylrest, einen Rest mit einer Hammett-Konstanten  $\sigma_p < 0,25$  oder einen direkt oder über ein Brückenglied ebenfalls in der 2- oder 5-Position verknüpften Thiophenrest,

$R_2$  und  $R_3$  unabhängig voneinander einen unsubstituierten oder substituierten Alkylrest oder gemeinsam einen unsubstituierten oder substituierten Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen bedeuten, mit der Maßgabe, daß wenigstens einer der Reste  $R_1$  bis  $R_4$  einen ballastierenden Rest mit wenigstens 7 C-Atomen oder wenigstens zwei der Reste  $R_1$  bis  $R_4$  ballastierende Reste mit einer Gesamtzahl von wenigstens 7 C-Atomen aufweist.

3. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Thiophenverbindungen in einer Schicht in einer Gesamtmenge von 0,01 bis 1,0 mg/m<sup>2</sup> eingesetzt werden.

4. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsionsschicht grünempfindlich ist und wenigstens einen Purpurkuppler enthält.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65